

聚四氢呋喃 - 聚甲基丙烯酸甲酯 两嵌段共聚物的结晶行为*

刘立志 姜炳政 周恩乐

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春 130022)

摘要 报导了系列聚四氢呋喃 - 聚甲基丙烯酸甲酯结晶 - 非晶 (硬段型) 两嵌段共聚物的结晶行为。结果表明, 其微相分离和结晶规律与文献上唯一进行过系统研究的同类嵌段共聚物 (PEO-b-PS) 都有较大的差别; 结晶段结晶能力的大小是制约这类体系微相分离和结晶规律的一个重要因素。

关键词: 嵌段共聚物, 相分离, 结晶

结晶 - 非晶型两嵌段共聚物具有许多结晶均聚物所没有的特殊行为, 诸如, 选择性溶剂中的结晶行为, 选择性溶剂和非选择性溶剂制样对结晶结构的影响, 微相分离与结晶的关系, 结晶成核的多种机理并存等。所以, 尽管文献上已有不少对此类共聚物结晶行为的报导^[1-6], 但比较系统地进行过研究的体系只有聚氧化乙烯 - 聚苯乙烯两嵌段共聚物 (PEO-b-PS)。从理论方面来看, 对结晶两嵌段共聚物的研究仅处于刚刚起步的阶段, 只开展了一些在层状微区结构前提下的平衡形态研究^[5,6]。由此可见, 人们对这类共聚物微相分离及结晶规律的认识仍有很大的局限性。由于缺乏对较多体系结晶行为的系统研究, 所以 PEO-b-PS 两嵌段共聚物所表现出的结晶特点未必能反映结晶 - 非晶 (硬段) 型两嵌段共聚物结晶行为的一般规律。我们合成了具有不同组成比和不同分子量的两个系列的聚四氢呋喃 - 聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物 (PTHF-b-PMMA)。通过对其微相分离和结晶行为的研究, 发现在很多方面它具有与 PEO-b-PS 共聚物完全不同的结晶行为。

1 实验部分

1.1 试样的合成及表征

聚四氢呋喃 - 聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物 PTHF-b-PMMA 的合成见已发表的工作^[7]。由于共聚物是采用阳离子转阴离子方法聚合的, 故试样分子量的分散性比都用阴离子方法聚合的试样要大 (但一般小于 2)。本工作根据试样组成比的不同, 分别用丙酮 (溶剂) - 石油醚 (沉淀剂) 或不良溶剂正辛烷对 PTHF-b-PMMA 共聚物进行了有效地组成分级; 分级后试样分子量的分散性约为 1.55。试样的其它表征数据见表 1, 其中 PTHF 均聚物的分子量是采用膜渗透的方法测定的, PTHF-b-PMMA 的分子量是根据 PTHF 预聚体的分子量和共聚物的组成 (NMR 表征) 计算得到的。PTHF/PMMA 均聚物共混体系中 PTHF 和 PMMA 的数均分子量分别为 13000 和 20000。

1.2 测试条件

1992-12-11 收到初稿, 1993-03-01 收到修改稿。 联系人: 刘立志。 * 国家自然科学基金和中国科学院重大课题资助项目

DSC 测试仪器为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 型差式扫描量热计. 等速降温结晶测试是将试样在 403K 熔融恒温 5 分钟, 然后以 $-10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率降至 213K, 再以 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 403K.

表 1 PTHF-b-PMMA 两嵌段共聚物的表征
Table 1 Characterization of PTHF-b-PMMA diblock copolymer

Series	$M_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$w(\text{PTHF})$	$M_n(\text{PTHF})/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	6000	1.00	6000
	9800	0.61	6000
	14600	0.41	6000
	15400	0.39	6000
	20000	0.30	6000
	24000	0.25	6000
B	13000	1.00	13000
	20000	0.65	13000
	22800	0.57	13000
	26500	0.49	13000
	37100	0.35	13000
	54100	0.24	13000
	86700	0.15	13000

Note: $w(\text{PTHF})$ is mass fraction of PTHF.

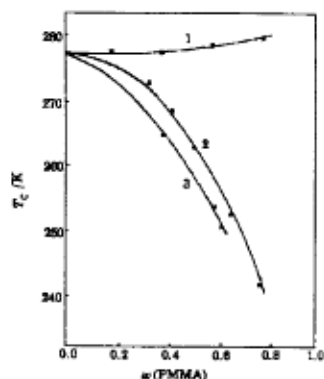


图 1 试样的 DSC 结晶温度 (T_c)
Fig.1 The DSC crystalline temperature (T_c) of the samples during cooling

1, PMMA/PTHF blends; 2, B series of PMMA-b-PTHF block copolymers; 3, A series of PMMA-b-PTHF block copolymers

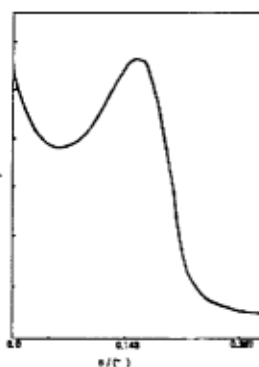


图 2 PTHF-b-PMMA 共聚物 ($\bar{M}_n=14600$, 见表 1) 浇铸膜在溶剂干后的当天测得的 SAXS 曲线
Fig.2 The SAXS curve of PTHF-b-PMMA copolymer with $\bar{M}_n=14600$ (to see Table 1) after it was just casted from CHCl_3

2 结果和讨论

结晶嵌段共聚物和结晶均聚物的结晶行为有着很大的差别, 无论是溶剂成膜结晶还是熔融结晶, 结晶段和非晶段之间的化学键和共聚物自身的微相分离都会对共聚物结晶段的

结晶动力学及结晶结构产生较大的影响。

2.1 成核行为

由图 1 可以看出, 在 DSC 等速降温结晶过程中, PTHF/PMMA 不相容共混物中的 PTHF 的成核及结晶能力和 PTHF 均聚物并无明显差别。偏光显微镜下的直接观察也表明, 在这一共混物的宏观相区中, PTHF 的成核能力并未受到抑制。然而, 对于嵌段共聚物 PTHF-b-PMMA, 由于其两段不相容而造成的微相分离结构却非常显著地抑制了 PTHF 段的成核能力。这表现为, 随着共聚物非晶段分数的增加, 其 DSC 降温结晶峰位迅速移向低温, 最大位移可达 40 °C (图 1)。由于峰位的移动具有连续性, 所以我们认为其成核机理并未发生变化, 仍具有和 PTHF 均聚物一样的异相成核机理 [13]。

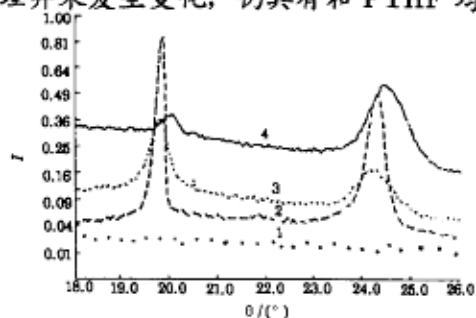


图 3 曲线 1,2 分别为 PTHF-b-PMMA 共聚物 [$w(\text{PTHF})$ 为 0.41] 和 PTHF 均聚物 (表 1) 在溶剂浇铸膜干后的当天测得的 WAXD; 曲线 3,4 分别为 PTHF 的质量分数为 0.41 和 0.35 的 PTHF-b-PMMA 试样 (表 1) 室温下缓慢结晶 (一个月以上) 后的 WAXD

Fig.3 The curves 1 and 2 are the WAXD of the PTHF-b-PMMA copolymer [$w(\text{PTHF})=41\%$, to see Table 1] and PTHF homopolymer respectively after they were just casted from CHCl_3 ; the curves 3 and 4 are the WAXD of copolymers, whose PTHF mass fractions are 0.41 and 0.35 respectively, after they slowly crystallized more than one month

为相近, 只有一个在约 40 °C 处的结晶峰; 而当 PEO 的质量分数小于 0.5 时, 还会在 -20 °C 处出现一个低温结晶峰。此二分立的结晶峰一般解释为不同的成核机理所致。40 °C 处的结晶为异相成核机理, -20 °C 处的结晶为均相成核机理。当非晶分数较大时, PEO-b-PS 嵌段共聚物在 40 °C 附近仍可成核结晶, 这说明微区内 PEO 段的成核能力仍较强。我们的实验表明, 在一相同过冷度下 (如 20 °C), PEO-b-PS 共聚物仍能很快结晶, 而 PTHF-b-PMMA 共聚物的结晶则非常困难; 但在 PTHF-b-PMMA 中混入少量的 PTHF 均聚物 (如 10%), 减小微区中 PTHF 段链构象上的束缚, 体系的结晶速度则可显著加快 [8]。这都说明了 PTHF-b-PMMA 共聚物中 PTHF 段的成核能力很差。

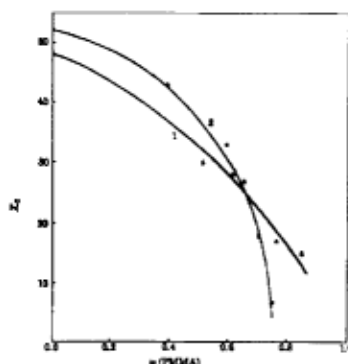


图 4 PTHF-b-PMMA 共聚物的 DSC 升温结晶度

Fig.4 The crystallinity of PTHF-b-PMMA copolymers

- 1, B series samples;
- 2, A series samples

然而, 结晶-非晶型两嵌段共聚物微区内结晶段的成核能力受到如此显著地抑制, 并非此类共聚物的一般规律。文献上早已对 PEO/PS 诸类嵌段共聚物的 DSC 等速降温结晶行为有过详细报导 [2]。它们一般表现为两个相距 60 °C 的结晶峰。对于 PEO-b-PS 两嵌段共聚物, 当 PEO 质量分数 [$w(\text{PEO})$] 在 0.5 以上时, 和 PEO 均聚物的结晶行

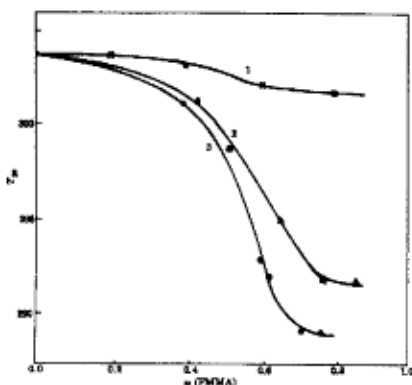


图5 试样的 DSC 升温熔点 (T_m)
Fig.5 The melting point (T_m) of the samples

1, PMMA/PTHF blends; 2, B series of PMMA-b-PTHF copolymers; 3, A series of PMMA-b-PTHF copolymers

然而 PTHF-b-PMMA 与 PEO-b-PS 共聚物具有显著不同的结晶行为. 室温下将 PTHF 均聚物溶剂浇膜, 可以很快结晶; 而非晶的质量分数在 0.4 以上的 PTHF-b-PMMA 共聚物, 由于 PTHF 段成核能力很差, 其结晶非常困难. 为了认识 PTHF-b-PMMA 共聚物在溶剂浇膜时的微相分离和结晶过程, 我们研究了溶剂浇铸膜试样的小角 X-射线散射 (SAXS) 和广角 X-射线衍射 (WAXD). 图 2 为浇铸膜溶剂干后立刻做的 SAXS 的实验曲线. 非常强的 SAXS 相干峰说明了, 溶剂干后试样已形成很好的微相分离结构. 但是, 与此同时做的 WAXD 却检测不到任何结晶的迹象 (图 3), 此试样室温下经过一个月以上才能检测到它的结晶 (图 3). 这充分说明, 溶剂成膜的 PTHF-b-PMMA 共聚物试样, 是先微相分离, 然后才开始缓慢结晶的. 这一点与 PEO-b-PS 嵌段共聚物截然不同.

2.3 结晶度

由 PTHF-b-PMMA 共聚物等速降温后再升温的熔融峰, 可以算得试样在此过程中的结晶度. 图 4 为折合成 PTHF 段的结晶度随共聚组成变化的曲线. 由图可以看出, 随着共聚物中非晶质量分数的增加, PTHF 结晶段的结晶度急剧下降. 这说明 PTHF 与非晶硬段共聚及其微相分离结构显著地削弱了结晶段的结晶能力. 由图 4 还可看出, 低分子量的 PTHF 均聚物的结晶度高于较高分子量的 PTHF 均聚物, 但当共聚物中非晶的质量分数大于 0.35 时, 结晶段分子量较高的 B 系列共聚物反而具有较高的结晶度. 考虑到嵌段共聚物微区尺寸的大小直接取决于相应共聚物段的分子量大小, 上述结果实际上表明, 当共聚物结晶段分数较小而形成分散相时, PTHF 段的结晶度在很大程度上依赖于微区尺寸的大小, 较大的 PTHF 微区具有较高的结晶度 (图 4). 事实上, 对于结晶段质量分数低于 0.35 的 PTHF-b-PMMA 共聚物, PTHF 段分子量较高的 B 系列试样在 DSC 降温结晶曲线上有一较强的结晶峰, 而 PTHF 段分子量较低的 A 系列试样则无此结晶放热峰 (图 1). 这一结果则从结晶动力学的角度说明了, 尺寸大的结晶段微区其结晶成核的速率也较大.

2.4 熔融行为

PTHF-b-PMMA 和 PEO-b-PS 成核能力上的显著差异, 来源于 PTHF 和 PEO 均聚物成核能力上的差别. 此二均聚物虽然分子结构类似, 但根据 Rushchupkin 等^[13] 用红外光谱和介电松弛法研究的结果可知, PTHF 比 PEO 的结晶能力要差得多. 而这一差别在其相应的嵌段共聚物中, 由于非晶段的存在及微相分离结构的限制, 表现得更加显著.

2.2 微相分离与结晶

对于 PEO-b-PS 两嵌段共聚物, 无论是在 PS 的选择性溶剂中或是在 PEO 的选择性溶剂中, PEO 微区都能结晶^[14,15]. 也就是说, 其微相分离和结晶可以认为是同时进行的, 且在溶液中就已发生. Whitmore^[10] 还从理论上分析了在这一过程中体系的微相形态是如何由非晶段微相分离和结晶段结晶的双重作用所决定的.

由图 5 可以看出, 随着非晶组分质量分数的增加, PTHF/PMMA 均聚物共混体系的熔点下降很少, 而 PTHF-b-PMMA 共聚物的熔点则显著降低, 下降幅度可达 15K. 我们认为, 这是由于微区内晶粒尺寸逐渐变小的缘故. 结晶段分子量较高的 B 系列试样比 A 系列试样具有更高的熔点(图 5)也进一步表明了, 结晶熔点对微区尺寸大小的依赖关系.

2.5 微晶结构

WAXD 的研究表明, 即便在结晶段质量分数较小的情况下, PEO-b-PS 共聚物的 PEO 微区仍具有和均聚物 PEO 相同的微晶结构^[4], 而 PTHF-b-PMMA 共聚物的 PTHF 微区与均聚物 PTHF 的微晶结构则可相差较大. PTHF 均聚物的 WAXD 在 19.78° 和 24.185° 处有两个强衍射峰, 其中第一个峰最强. 然而由图 3 可以看出, 随着共聚物 PTHF-b-PMMA 中非晶段分数的增加, 衍射的半高宽明显增加, 而且位于 19.78° 处峰的峰强锐减到几乎消失. 这些结果说明了, 随着非晶段分数的增加, PTHF 段微区内微晶结构的有序范围和排列规整度都显著下降, 造成了很大的晶格畸变.

在非晶段质量分数较大的情况下, PEO-b-PS 和 PTHF-b-PMMA 嵌段共聚物微晶结构表现出较大的差别也源于其结晶段结晶能力的不同. 由文献结果可知, 即便在结晶段分数较小的情况下, PEO-b-PS 共聚物中的结晶段仍能形成层状的结晶微区. 这显然是由于 PEO 的结晶能力强, 而在溶剂成膜的过程中结晶段的结晶与共聚物的微相分离同时发生所致. 而且这种层状微区有利于 PEO 形成尺寸较大、有序性较高的微晶. 然而, PTHF-b-PMMA 共聚物在溶剂成膜时, 是先按照非晶嵌段共聚物的规律微相分离, 然后才开始缓慢结晶. 所以, 当结晶段分数较小时 PTHF 段只能形成线度很小的棒状或球状微区. 在这种微区内再缓慢结晶, 显然只能形成线度很小畸变很大的微晶.

综合我们的研究结果和文献上有关其它体系的研究结果, 可得如下结论: 对于结晶-非晶(硬段型)两嵌段共聚物, 结晶段结晶能力的大小是制约这类体系微相分离和结晶规律的一个重要因素.

参 考 文 献

- 1 Skoutios A E, Tsouladze G, Franata E. *J. Polym. Sci., Part C*, **1963**, **4**: 507
- 2 O'Malley J J. *J. Polym. Sci.: Polymer Symposium*, **1977**, **60**: 151
- 3 Gervais M, Gallot B, Jerome R, Teyssie P. *Makromol. Chem.*, **1981**, **182**: 989
- 4 Xie H Q, Zhou P G. *Advances in Chemistry Series 211-Multicomponent Polymer Materials*, New York: 1986, 139; 李小定, 李耀会, 石列中. *应用化学*, **1985**, **2**: 76
- 5 Dimarzio E A, Guttman C M, Hoffman J D. *Macromolecules*, **1980**, **13**: 1194
- 6 Whitmore M D, Noolandi J. *Macromolecules*, **1988**, **21**: 1482
- 7 刘立志, 姜炳政, 崔 蔚, 颜德岳. *高分子学报*, **1990**, **6**: 641
- 8 刘立志, 姜炳政. *应用化学*, **1991**, **8** (5): 73
- 9 刘立志, 石晓虹, 方天如, 姜炳政. *物理化学学报*, **1991**, **7**: 666
- 10 刘立志, 姜炳政. *高分子学报*, **1992**, **6**: 657
- 11 石晓虹, 刘立志, 方天如, 姜炳政. *高分子学报*, **1992**, **1**: 23
- 12 刘立志, 石晓虹, 李丽霞, 姜炳政. *高分子学报*, **1993**, **1**: 7; *Proceedings of Fourth Asian Chemical Congress*, 1991, 6.404
- 13 Dreyfuss P. *Poly(tetrahydrofuran)*, New York: Gordon and Breach, Science Publishers' Inc., 1982, 193
- 14 Gervais M, Gallot B. *Die Makromolekulare Chemie*, **1973**, **171**: 157
- 15 Gervais M, Gallot B. *Die Makromolekulare Chemie*, **1973**, **174**: 193

Crystallization Behavior of Poly(tetrahydrofuran-b-methyl methacrylate) Diblock Copolymer

Liu Lizhi Jiang Bingzheng Zhou Enle

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Crystallization behavior of a series of newly synthesized poly (tetrahydrofuran-b-methyl methacrylate) diblock copolymer has been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray scattering and diffraction techniques. The results show that the microphase separation and crystallization are very different from that of poly (ethylene oxid-b-styrene) diblock copolymer, the only one systematically investigated in literature. Our results suggest that crystalline ability of the crystallizable block of such type of diblock copolymer is one of the important factors governing its microphase separation and crystallization.

Keywords: Block copolymer, Phase separation, Crystallization

《物理化学学报》已发表的文章获奖名单(五)

序号	作者	文章题目及所刊年、卷(期)、页	获奖名称
5-1	白春礼, 戴长春, 黄桂珍, 陈增波, 刘杰, 傅亨	STM 数据采集分析计算机系统 1989, 5 (1): 3	中国科学院科学技术进步奖 国家教委科技进步二等奖
5-2	蔡政亭, 关大任, 邓从豪, 樊悦朋, 张瑞勤	[Co(H ₂ O) ₄ (NCS) ₂]·(18-C-6) 配合物晶体的成键特性理论研究 1989, 5 (1): 15	国家教委科技进步二等奖
5-3	王科志, 黄春辉, 翁诗甫, 徐光亮, 林玉真, 贺存恒, 郑启泰	协萃络合物结构的研究——二(1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡啶啉-5)-(1,10-菲罗啉)合钴(II)的合成, 表征与晶体结构的测定 1989, 5 (1): 103	北京大学科学技术研究成果二等奖 国家教委科技进步二等奖
5-4	张文智, 徐达锋, 吴锡尊	镁在 DMF 中电沉积机理的研究 1989, 5 (1): 103	河北省化工学会优秀论文奖
5-5	曾昭槐, 潘贵生	二甲苯在 ZSM-5 分子筛中的吸附与扩散 1989, 5 (2): 145	广东省高教局科技进步奖
5-6	张天喜, 张定亨, 刘之定	以樟酸为底物的 Belousov-Zhabotinskii 振荡反应研究 1989, 5 (2): 246	江西省化学化工学会优秀学术论文奖
5-7	邵俊, 汤正谊, 徐辉, 陈念贻	熔融 LiCl 中的 Voronoi 多面体 1989, 5 (3): 257	上海科技大学科技成果二等奖
5-8	穆绍林, 陆友玲, 钱必东	聚邻甲苯胺的合成及物理化学性质 1989, 5 (3): 270	扬州大学师范学院优秀科研一等奖

(下转 467 页和 471 页)